

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/10256 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 77/46,
A61K 7/48, D06M 15/647

(DE). FIRSTENBERG, Don [DE/DE]; c/o GE Bayer
Silicones GmbH & Co. KG, Falkenberg 1, 40699 Erkrath
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08698

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juli 2001 (27.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 36 524.8 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

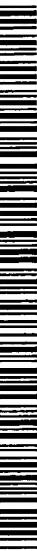
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): GE BAYER SILICONES GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Falkenberg 1, 40699 Erkrath (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÄNGE, Horst
[DE/DE]; Tiefbauweg 34, 44879 Bochum (DE). WAG-
NER, Roland [DE/DE]; Gisbertstrasse 47, 51061 Köln
(DE). WITOSSEK, Anita [DE/DE]; Im Ohrenbusch 3,
40764 Langenfeld (DE). STACHULLA, Karl-Heinz
[DE/DE]; Reuschenberger Strasse 45, 51379 Leverkusen
(DE). TEUBER, Siegfried [DE/DE]; Luisenstrasse 36,
47799 Krefeld (DE). KROPPGANS, Martin [DE/DE];
Auf dem Broich 22, 51519 Odenthal (DE). SOCKEL,
Karl-Heinz [—/DE]; Elisenstrasse 13, 51373 Leverkusen

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/10256 A1

(54) Title: MONO- OR POLY-QUATERNARY POLYSILOXANES

(54) Bezeichnung: EIN- ODER MEHRFACHQUARTÄRE POLYSILOXANE

(57) Abstract: The invention relates to mono- or poly-quaternary polysiloxane derivatives, in which two siloxane units are linked to each other by means of amino or ammonium units. The invention further relates to a method of the production thereof and the use thereof for the modification of surfaces.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein- oder mehrfachquartäre Polysiloxandervivate, in denen zwei Siloxaneinheiten über Amino- oder Ammoniumeinheiten miteinander verbunden sind sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Modifizierung von Oberflächen.

5

10

15

Ein oder mehrfachquartäre Polysiloxane

Die Erfindung betrifft ein- oder mehrfachquartäre Polysiloxane, deren Herstellung und Verwendung als Oberflächenausrüstungskomponente.

EP-A-0 441 530 offenbart textile Weichmacher aus Polysiloxane, die die tertiären Aminogruppen in Seitenketten enthalten. Es ist ebenfalls die Reaktion von α,ω -epoxymodifizierten Siloxanen mit Piperazin beschrieben worden, die in Abhängigkeit von der eingesetzten Piperazinmenge zu oligomeren bis polymeren Strukturen mit tertiären Aminofunktionen in der Hauptkette führt, wie in der US 4 847 154 offenbart.

Die zusätzliche Einführung von Ethylenoxid-/Propylenoxideinheiten als hydrophilerende Komponente führt zu einer Verbesserung des Effekts. Hierzu ist einerseits vorgeschlagen worden, in Seitenketten Alkylenoxideinheiten und tertiäre Aminogruppen zu positionieren, die über Esterstrukturen mit der Siloxanhauptkette verbunden sind, wie in der US 5 591 880 und US 5 650 529 beschrieben. Der Nachteil des Konzept ist die komplizierte Veresterung in Gegenwart tertiärer Aminogruppen. Alternativ hierzu ist bekannt, α,ω -epoxy-modifizierte Siloxane mit sekundären Aminofunktionen aufweisenden Polyalkylenoxiden zur Reaktion zu bringen, wie in der US 5 981 681 beschrieben.

Verzweigte alkylenoxidmodifizierte quartäre Polysiloxane werden aus α,ω -OH terminierten Polysiloxanen und Trialkoxysilanen mittels Kondensation synthetisiert. US 5 602 224 offenbart quartäre Ammoniumstrukturen, in denen über das Silan

eingenbracht werden, worin das quarternäre Stickstoffatom durch Alkylenoxid-einheiten substituiert ist.

Streng kammartige alkylenoxidmodifizierte Polysiloxanquats sind ebenfalls in der US 5 098 979 beschrieben worden. Die Hydroxylgruppen von kammartig substituierten Polyethersiloxanen werden mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Chlorhydrin-derivate überführt. Hieran schließt sich eine Quaternierung mit tertiären Aminen an. Nachteilig an dieser Strategie ist der notwendige Umgang mit Epichlorhydrin und die relativ geringe Reaktivität der Chlorhydrin-Gruppierung während der Quaternierung.

Aus diesem Grund heraus sind die Hydroxylgruppen kammartig substituierter Polyethersiloxane alternativ mit Chloressigsäure verestert worden. Durch die Carbonylaktivierung kann die abschließende Quaternierung erleichtert vollzogen werden, wie in der US 5 153 294 und der US 5 166 297 offenbart.

Die nach dem Prioritätstag dieser Anmeldung veröffentlichten WO 01/41719 und WO 01/41720 beschreiben quartäre Polysiloxanverbindungen zur Verwendung in kosmetischen Zusammensetzungen.

α,ω -Diquaternäre Polysiloxane werden in US 4 891 166 beschrieben. Die Synthese erfolgt durch Reaktion von α,ω -Diepoxiden mit tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren.

US 4 833 225 offenbart lineare polyquaternäre Polysiloxane, die durch Reaktion von α,ω -Diepoxiden mit di-tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren dargestellt werden. Alternativ können α,ω -halogenalkylierte Siloxane mit di-tertiären Aminen in polymere Polyquats überführt werden, wie in der US 4 587 321 beschrieben.

Die Substanzen gemäß der US 4 891 166, US 4 833 225 und der US 4 587 321 besitzen eine ausgeprägte Tendenz, auf Festkörperoberflächen aufzuziehen. Bei den vorstehend beschriebenen Verbindungen handelt es sich dem Wesen nach entweder um α,ω -difunktionelle Polysiloxane, entsprechende kettenförmige (AB)_n Copolymere, kammartig funktionalisierte Siloxane oder aber Produkte mit einem Anteil an Verzweigungsstellen in der Siloxankette.

In der DE-OS 43 18 536, DE-OS 44 37 886 und den Veröffentlichungen von R.Wagner, L.Richter, B.Weiland, J.Reiners, J.Weißmüller, Appl. Organomet. Chem. 10(1996), 437 sowie R.Wagner, L.Richter, Y.Wu, J.Weißmüller, A.Kleewein,

E.Hengge, Appl. Organomet. Chem. 12(1998), 265 werden saccharidmodifizierte Siloxanderivate beschrieben, die über zwei voneinander unabhängig bewegliche siliciumhaltige Einheiten verfügen. Hinsichtlich der Eignung als textile Weichmacher oder für die Ausrüstung anderer Oberflächen sind keine Angaben gemacht worden. Es wird weiterhin als nachteilig empfunden, daß der Schritt der Saccharidaddition in den synthetischen Prozeß eingeschlossen werden muß.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung gewesen, Strukturen zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

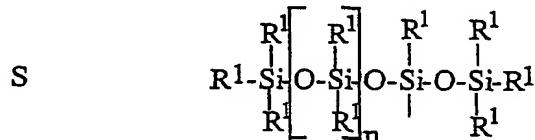
10 Die Aufgabe wird durch Verbindungen gelöst, die sich aus zwei unabhängig voneinander beweglichen Siloxaneinheiten und einem verbindenden Amin- oder Ammoniumelement zusammengesetzt werden.

15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein- oder mehrfachquartäre Polysiloxanderivate der allgemeinen Formel (I) gelöst:



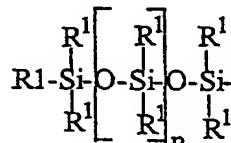
worin

20



25

oder



30

R^1 C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₂₂-Fluoralkyl oder Aryl,

n 0 bis 1000,

35

Q^1 eine sekundäre Aminostruktur



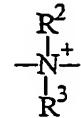
4

oder tertiäre Aminostruktur



5

oder quarternäre Ammoniumstruktur



10 R^2 ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu dem Rest K darstellt,

15 R^3 ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder einer Struktur -A-E-, mit

20 A $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ und

25 E einer Polyalkylenoxideinheit der Struktur

$$-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r-\text{R}^4$$

25 q 1 bis 200,

30 r 0 bis 200,

35 R^4 H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O- oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann, entspricht,

wobei, wenn eine Mehrzahl von Resten R^3 im Molekül vorliegt, diese gleich oder verschieden sein können, sowie

5

K ein zweiwertigen oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -NR¹-, $\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$ N, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einheit Q² enthält, mit

5

Q² sekundäre Aminostruktur



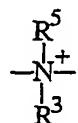
10

oder tertiäre Aminostruktur



15

oder quarternäre Ammoniumstruktur



20

R⁵ ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, wobei die freie Valenz des zweiwertigen Restes R⁵ an Q¹ binden kann,

und wenn eine Mehrzahl von Resten K in den Polysiloxanen vorliegt, diese gleich oder verschieden voneinander sein können,

25

bedeutet.

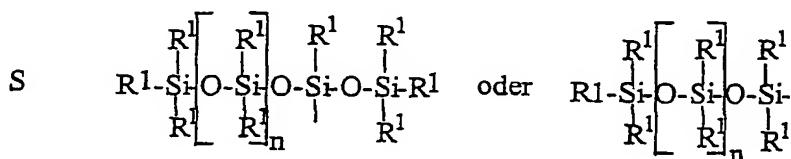
In einer Ausführungsform der Erfindung werden Polysiloxanverbindungen der Formel (I') bereitgestellt:

30

S-K-Q¹-K-S (I')

besitzen, worin

35



R¹

C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₂₂-Fluoralkyl oder Aryl,

n 0 bis 1000 bedeuten,

5 Q¹ eine sekundäre Aminostruktur $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$

oder tertiäre Aminostruktur $\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$

10 oder quarternäre Ammoniumstruktur $\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{N}^+ \\ | \\ \text{R}^3 \end{array}$

15 R² ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigten C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu K darstellt,

20 R³ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder einer Struktur -A-E-, mit

25 A -CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂C(O)O- oder -CH₂CH₂CH₂C(O)O- und

E einer Polyalkylenoxideinheit der Struktur

$$-[CH_2CH_2O]_q-[CH_2CH(CH_3)O]_r-R^4$$

30 q 1 bis 200,

r 0 bis 200,

35 R⁴ H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O- oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann, entspricht, sowie

K ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR¹-, -N-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einheit Q² enthält, mit

Q^2 sekundäre Aminostuktur H_N

10

oder quarternäre Ammoniumstruktur

15

R^5 ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch $-O-$, $-NH-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$ unterbrochen und mit $-OH$ substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu Q^1 darstellt, oder

20 R² und R⁵ -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃,
-CH₂CH₂OH.

25 

R^6 einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

30 bedeutet.

Die Möglichkeit einer dreiwertigen Substruktur für K bedeutet, daß K verzweigt sein kann und somit mit zwei Bindungen an der Quaternierung von Q^1 über den zweiwertigen Rest R^2 beteiligt ist.

35 Die Möglichkeit einer zweiwertigen Substruktur für R^2 bedeutet, daß es sich in diesen Fällen um eine cyclische Systeme bildende Struktur handelt, wobei R^2 dann eine

Einfachbindung zu K, speziell zu einer eine tertiäre Aminostruktur aufweisenden Struktur oder aber zur Quatstruktur Q² über R⁵ ist.

5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet R¹ C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Fluoralkyl und Aryl, und die Reste n, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, K, A, E, Q¹, Q², q und r haben die obengenannte Bedeutung.

10 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet R¹ C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Fluoralkyl und Aryl, und die Reste n, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, K, A, E, Q¹, Q², q und r haben die obengenannte Bedeutung.

15 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Fluoralkyl und Phenyl, und die Reste n, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, K, A, E, Q¹, Q², q und r haben die obengenannte Bedeutung.

20 15 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet R¹ Methyl, Ethyl, Trifluorpropyl und Phenyl, und die Reste n, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, K, A, E, Q¹, Q², q und r haben die obengenannte Bedeutung.

25 20 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet K ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₃-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR¹-, ---N--- , -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einheit Q² enthält, und die Reste n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, A, E, Q¹, Q², q und r haben die obengenannte Bedeutung.

30 30 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung, bedeutet n 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 80 und besonders bevorzugt 10 bis 80, und die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, K, A, E, Q¹, Q², q und r haben die obengenannte Bedeutung.

35 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung, bedeutet q 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 50 und die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, K, A, E, Q¹, Q², q und r haben die obengenannte Bedeutung.

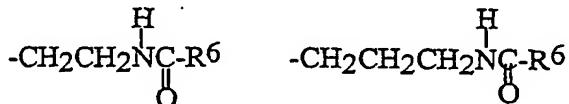
35 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung, bedeutet q 2 bis 20 und besonders bevorzugt 2 bis 10 und die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, K, A, E, Q¹, Q², n und r haben die obengenannte Bedeutung.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung, bedeutet r 0 bis 100 und bevorzugt 0 bis 50, und die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, K, A, E, Q¹, Q², q und n haben die obengenannte Bedeutung.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung, bedeutet r 0 bis 20, und besonders bevorzugt 0 bis 10, und die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, K, A, E, Q¹, Q², q und n haben die obengenannte Bedeutung.

10 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet R² und R⁵ -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃, -CH₂CH₂OH,

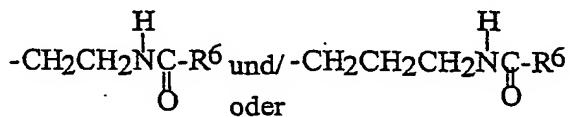


15

mit R⁶ einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

20 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet R³ -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃, -CH₂CH₂OH,

25



30

worin R⁶ ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

35

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet R⁴ ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu Q¹ enthält, und die Reste n, R¹, R², R³, R⁵, R⁶, K, A, E, Q¹, Q², q und r haben die obengenannte Bedeutung.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeutet R^4 C_1 - C_6 -Alkyl, - $CH_2CH=CH_2$, - $CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH=CH_2$, - $CH_2C\equiv CH$, - $C(O)CH_3$, - $C(O)CH_2CH_3$ und die Reste n, R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , K, A, E, Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

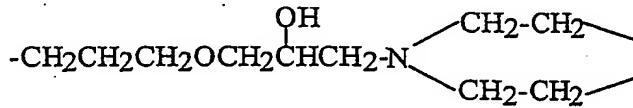
5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet K

10



15



20

und die Reste n, R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , A, E, Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

25

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet R^6 unsubstituierte C_5 - C_{17} -Kohlenwasserstoffreste, die sich von den entsprechenden gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren ableiten, und die Reste n, R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , A, E, Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

30

Der Begriff "C₁-C₂₂-Alkyl oder C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung aliphatische Kohlenstoffwasserstoffverbindungen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bzw. 1 bis 30 Kohlenstoffatomen die geradkettig oder verzweigt sein können. Beispielhaft seien Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, iso-Propyl, Neopentyl, und 1,2,3 Trimethylhexyl aufgeführt.

35

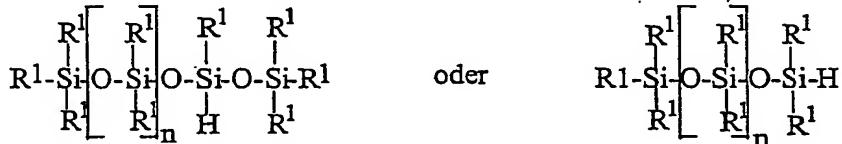
Der Begriff "C₁-C₂₂-Fluoralkyl" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung aliphatische Kohlenstoffwasserstoffverbindungen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen die

geradkettig oder verzweigt sein können und mit mindestens einem Fluoratom substituiert sind. Beispielhaft seien Monofluormethyl, Monofluorethyl, 1,1,1-Trifluorethyl, Perflourethyl, 1,1,1-Trifluorpropyl, 1,2,2-Triflourbutyl aufgeführt.

5 Der Begriff "Aryl" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder ein oder mehrfach mit OH, F, Cl, CF_3 , C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_3-C_7 -Cycloalkyl C_2-C_6 -Alkenyl oder Phenyl substituiertes Phenyl. Der Ausdruck kann gegebenenfalls auch Naphthyl bedeuten.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es gewesen ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. (I') zur Verfügung zu stellen.

Ausgangspunkt für die Synthesen der erfindungsgemäßen Verbindungen sind 15 monofunktionelle H-Siloxane der allgemeinen Strukturen



20

worin R^1 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben. Sofern diese Verbindungen nicht kommerziell erhältlich sind, können diese Siloxane, besonders längerkettige Derivate, nach bekannten Verfahren hergestellt werden werden 25 (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82-84).

Die sauer katalysierte Äquilibrierung von trimethylsilylterminierten Siloxanen, beispielsweise Hexamethyldisiloxan (MM), mit dimethylsiloxyreichen Verbindungen, beispielsweise Octamethylcyclotetrasiloxan (D₄) in Gegenwart entsprechender 30 Mengen SiH haltiger, aber nicht SiH-endständiger Siloxane liefert Produkte, in denen die SiH-Funktion im Ketteninneren positioniert ist. Im Äquilibrierungsgleichgewicht werden zusätzlich Produkte gebildet, die pro Molekül über keine bzw. mehr als eine SiH-Funktion verfügen.

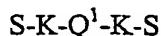
35 Die sauer katalysierte Äquilibrierung von α -SiH Verbindungen, von zum Beispiel Pentamethyldisiloxan (MM^H) mit dimethylsiloxyreichen Verbindungen, oder beispielsweise Octamethylcyclotetrasiloxan (D₄) liefert monofunktionelle Produkte mit terminaler SiH-Funktion. Das Pentamethyldisiloxan kann zum Beispiel durch

äquimolare Mengen Hexamethyldisiloxan (MM) und Tetramethyldisiloxan (M^HM^H) ersetzt werden. Im Äquilibrierungsgleichgewicht werden zusätzlich Produkte gebildet, die pro Molekül über keine bzw. zwei terminale SiH-Funktion verfügen.

5 Die Äquilibrierung von cyclischen Siloxanen, wie Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃) oder Octamethylcyclotetrasiloxan (D₄) mit Alkalitrimethylsilanolaten, z.B. Kaliumtrimethylsilanolat, liefert Oligosiloxanolate, die mit Dimethylchlorsilan zu den entsprechenden monofunktionellen Verbindungen mit terminaler SiH-Funktion reagieren. Im Äquilibrierungsgleichgewicht werden zusätzlich Produkte gebildet, die 10 pro Molekül über keine bzw. zwei terminale Silanolatfunktionen verfügen. In der Konsequenz liegen ebenfalls Produkte vor, die über keine bzw. zwei terminale SiH-Funktion verfügen.

15 Im Rahmen der Erfindung werden neben streng definierten monofunktionellen Verbindungen auch Mischungen der vorstehend beschriebenen Art als monofunktionelle SiH-Verbindungen behandelt.

Reaktive, alkylierende, monofunktionelle Siloxanverbindungen werden durch 20 Hydrosilylierung von beispielsweise halogenierten Alkenen, speziell Allylchlorid und Allylbromid, ungesättigten Halogencarbonsäureestern, bevorzugt Chloressigsäure-allylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester und epoxyfunktionellen Alkenen, beispielsweise Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether, mit den vorstehend beschriebenen monofunktionellen SiH-Verbindungen synthetisiert. Die allgemeine Durchführung 25 von Hydrosilylierungen mit Vertretern der genannten Stoffgruppen ist ebenfalls bekannt (B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 116-121, 127-130, 134-137, 151-155). Die sich anschließende Synthese sekundäre Aminofunktionen tragender Verbindungen des Typs ABA (ABA 30 meint, das zwei Polysiloxaneinheiten über eine verbrückende Amin- bzw. Ammoniumstruktur verbunden sind) der allgemeinen Struktur



worin

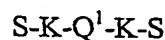
35



K und S die oben angegebenen Bedeutungen haben, erfolgt bevorzugt durch Alkylierung von zwei primären Aminogruppen aufweisenden Aminen, beispielsweise

α,ω -Alkylendiaminen, bevorzugt Ethyleniamin, 1,3-Propyleniamin, 1,6-Hexyleniamin, kurzkettige Ethylenoxid/Propylenoxideinheiten enthaltende di-primäre Amine, speziell Jeffamine® (Huntsman Corp.) der Typen Jeffamin EDR 148, Jeffamin ED 600, Jeffamin D 230, Jeffamin D 400, mit reaktiven, alkylierenden, im 5 Sinne der Erfindung monofunktionellen Siloxanzwischenprodukten. Die Stöchiometrie der Reaktion zwischen dem di-primären Amin zu dem monofunktionellen Siloxan hat ein Verhältnis von 1 : 2.

Die Synthese tertäre Aminofunktionen tragender Verbindungen des Typs ABA der 10 allgemeinen Struktur



worin



K und S die oben angegebenen Bedeutungen haben, erfolgt bevorzugt auf zwei Wegen. Einerseits ist es möglich, zunächst sekundäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, beispielsweise N-Methylallylamin oder 20 $CH_2=CHCH_2OCH_2CH(OH)CH_2NHCH_3$, durch Hydrosilylierung direkt an das monofunktionelle Si-H Siloxan zu binden. Dieser Prozeß ist allgemein bekannt, und zum Beispiel von B. Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 122-124, beschrieben.

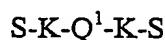
25 Diese gewonnenen sekundären Aminostrukturen können mit den reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten in einem nachfolgenden Schritt in tertäre Aminostrukturen tragende Polymere umgewandelt werden. Die Stöchiometrie dieser Reaktion hat ein Verhältnis von Aminosiloxan zu dem monofunktionellen Siloxan von etwa 1 : 1.

30 Alternativ zu der weiter oben ausgeführten schrittweisen Synthese können die tertär aminofunktionalisierten Polymeren in einem Reaktionsschritt synthetisiert werden. Ausgangspunkt hierfür sind die behandelten reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenstufen, bevorzugt die Epoxidderivate, speziell die Allylglycidetherspezies. Diese können durch Reaktion mit primären Aminen, beispielsweise 35 Methylamin, in einem molaren Verhältnis von vorzugsweise 2 : 1 in tertäre Amine überführt werden.

Es können auch difunktionelle sekundäre Amine, zum Beispiel Piperazin, für die Reaktion verwendet werden. Hierbei beträgt das molare Verhältnis von sekundärer Aminogruppe zu der alkylierenden Gruppe, bevorzugt zu einer Epoxygruppe, vorzugsweise 1 : 1. Im Ergebnis einer derartigen Reaktionsführung werden Produkte 5 erhalten, bei denen sich zwei tertiäre Aminogruppen zwischen den beiden Siloxanblöcken befinden.

Die Synthese von ein – oder mehrfachquaternärer Polysiloxanen des Typs ABA der allgemeinen Struktur

10



worin



15

bedeutet, erfolgt ausgehend von tertiären Aminofunktionen enthaltenden Siloxanderivaten auf verschiedenen Wegen. Es ist einerseits bevorzugt, die oben beschriebenen reaktiven, monofunktionellen Siloxanderivate, bevorzugt die epoxyfunktionellen Derivate, mit sekundären Aminen, beispielsweise Dimethylamin 20 oder Morpholin, in tertiäre Amine zu überführen, welche dann in einem nachfolgenden Schritt mit einem zweiten Mol reaktiver, monofunktioneller Siloxanverbindung zu den quaternären Produkten reagieren. Für beide Reaktionsschritte sind molare Verhältnisse von 1: 1 bevorzugt.

25 Die Verwendung sekundär-tertiärer Diamine eröffnet die Möglichkeit, regioselektiv Kombinationen von tertiären Aminen und quaternären Strukturen zu erzeugen. Die Alkylierung von Aminen des Typs N-Methylpiperazin mit bevorzugt einem Mol epoxyfunktionellem Siloxan liefert di-tertiäre Aminosiloxane, die von einem zweiten Mol reaktiver, monofunktioneller Siloxankomponente, beispielsweise einem

30 Halogencarbonsäureesterderivat, am methylierten Stickstoffatom quaterniert werden. Ein Überschuß an der reaktiven, monofunktionellen Siloxankomponente bzw. der Zuführung eines weiteren Alkylierungsgenzen führt zu einer beginnenden Alkylierung des zweiten Stickstoffatoms.

35 Die durch Alkylierung von sekundären Aminen, beispielsweise Dimethylamin, oder sekundär-tertiären Diaminen, beispielsweise N-Methylpiperazin, mit bevorzugt einem Mol epoxyfunktionellem Siloxan zugänglichen tertiären bzw. di-tertiären Aminosiloxane können in einer bevorzugten Ausführungsform mit difunktionellen

Alkylierungsgenzen im molaren Verhältnis 2 : 1 umgesetzt werden. Im Ergebnis einer solchen Reaktion werden zwei quarternäre Ammoniumgruppen oder zwei quarternäre Ammoniumgruppen in Nachbarschaft zu jeweils einer tertiären Aminogruppe über einen einkettigen Spacer miteinander verbunden. Geeignete

5 Alkylierungsmittel für diesen Zweck sind Dihalogenalkane, Diepoxyverbindungen in Gegenwart von Säuren, α,ω -Dihalogenoligoalkylenoxide oder Dihalogencarbon- säureester von Alkylenoxiden.

Bevorzugte Ausgangsmaterialien für α,ω -Dihalogenalkylenoxide und

10 Dihalogencarbonsäureester sind niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung

$$\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r\text{H}$$

15 worin q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Bevorzugte Vertreter sind Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, die Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, bevorzugt 400, 600 und 800, sowie Dipropylenglycol. α,ω -Dihalogenalkylenoxide können in an sich bekannter Weise z.B. durch Halogenierung mit Thionylchlorid erzeugt werden.

20 Die Versterung erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C₂-C₄-Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden.

25 Die vorstehend beschriebenen, bevorzugt auf Piperazin beruhenden, Derivate mit zwei tertiären Aminogruppen zwischen den beiden Siloxanblöcken können ebenfalls in quarternäre Ammoniumsalze überführt werden. Über das molare Verhältnis der beiden tertiären Aminogruppen, die zwischen den zwei Siloxanblöcken eingebunden

30 sind, zu den Alkylierungsgenzen wird der Quaternierungsgrad gesteuert. Es wird bevorzugt, bei äquimolarer Arbeitsweise Produkte zu synthetisieren, in denen alle tertiären Amine in quarternäre Ammoniumfunktionen überführt werden. Andererseits kann es von Vorteil sein, durch einen gezielten Unterschub an Alkylierungsgenzen einen Teil der tertiären Aminofunktionen zu erhalten.

35 Vorteilhafte Alkylierungsgenzen sind beispielsweise Epoxydrivate in Gegenwart von Säuren, Alkylhalogenide oder Halogencarbonsäureester, bevorzugt Halogencarbonsäureester der Alkylenoxide.

Bevorzugte Ausgangsmaterialien für diese Alkylierungsmittel sind niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung



worin q, r und R^4 die oben angegebene Bedeutung aufweisen. Bevorzugte Vertreter sind die entsprechend monosubstituierten Derivate von Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, der Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 10 300 bis 1000 g/mol, bevorzugt 400, 600 und 800, sowie Dipropylenglycol. Die Herstellung dieser Ether und Ester erfolgt in bekannter Weise durch sauer oder alkalisch katalysierte Addition von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die entsprechenden Alkohole (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 259; US 15 5625024) oder Carbonsäuren (E. Sung, W. Umbach, H. Baumann, Fette Seifen Anstrichmittel 73, 88 [1971]).

Die nachfolgende Synthese der Halogencarbonsäureester erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB 20 Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C₂-C₄-Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden. Die selektive Synthese hydroxyfunktioneller Halogencarbonsäureester, in denen R^4 Wasserstoff entspricht, gelingt durch Addition von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die entsprechenden Halogencarbonsäuren unter sauren Bedingungen.

25 Mit der Einführung von mehr als einer tertiären Aminofunktion zwischen den Siloxanblöcken, z.B. durch Piperazinstrukturen, ergibt sich in der Folge die Möglichkeit, die Hydrophilie und das Aufziehverhalten auf Oberflächen in erweiterten Grenzen durch das Verhältnis des tertiären Amins zu der quaternären 30 Struktur einzustellen. Es liegt im Rahmen der Erfindung, mehrere Siloxankomponenten und/oder Alkylierungsgenzen unter Beibehaltung der gewünschten Gesamtstöchiometrie zur Reaktion zu bringen. Es folgt hieraus z.B. die Möglichkeit, eine gewünschte Siloxankettenlänge durch Einsatz einer einzigen Siloxankomponente oder aber durch gezielte Mischung mehrerer 35 Siloxankomponenten einzustellen.

Als Anionen kommen bevorzugt die während der Quaternierung gebildeten Halogenidionen, speziell Chloridionen, in Betracht. Durch Ionenaustauschreaktionen

können auch andere Anionen verwendet werden. Beispielsweise seien organische Anionen, wie Carboxylate, Sulfonate, Sulfate, Polyethercarboxylate und Polyethersulfate aufgeführt.

5 Die Alkylierungsreaktionen werden bevorzugt in polaren organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Geeignet sind zum Beispiel Alkohole aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol; Glycole aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol, Ketone, wie 10 Aceton und Methylethylketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethylhexylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich im Wesentlichen nach der Löslichkeit der Reaktionspartner und der angestrebten Reaktionstemperatur. Die Reaktionen werden im Bereich von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise 40 °C bis 100 °C ausgeführt.

15 Die erfindungsgemäßen Produkte, welche in sich die weichmachenden Eigenschaften von Siloxanstrukturen und die Tendenz von Aminostrukturen bzw. quartären Ammoniumgruppen zur Adsorption an negativ geladenen Festkörperoberflächen vereinen, können mit Erfolg eingesetzt werden in kosmetischen Formulierungen für 20 die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen nach maschinellen Wäschern, zur Ausrüstung von Textilen und Textilfasern, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Detergenzienformulierungen, als 25 Weichmacher in auf nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche.

Aminoderivate können hierbei in Abhängigkeit vom pH-Wert in Form der Amine oder Aminsalze eingesetzt werden.

30 Die Erfindung betrifft des weiteren die Verwendung der vorstehend beschriebenen Polysiloxanverbindungen in kosmetischen Formulierungen für die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen, zum Beispiel nach maschinellen Wäschern, zur Ausrüstung von Textilien und Textilfasern, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Detergenzienformulierungen, als 35

Weichmacher in auf nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche, sowie als Mittel zur Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen.

5 Die Erfindung betrifft des weiteren die Verwendung der vorstehend beschriebenen Polysiloxanverbindungen als waschbeständige hydrophile Weichmacher für die textile Erstausrüstung.

10 Ferner betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, die mindestens eine der Polysiloxanverbindungen zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung üblichen Inhaltsstoff enthält.

15 Im folgenden sind einige typische Beispiele für derartige Zusammensetzungen gegeben, in denen die Polysiloxanverbindungen der Erfindung vorteilhaft verwendet werden können.

Typische Hilfsstoffe in derartigen Zusammensetzungen sind z.B. diejenigen Stoffe, die in A. Domsch: Die kosmetischen Präparate Bd. I u. II 4. Aufl. Verl. für chem. Industrie, H. Ziolkowsky KG, Augsburg sowie International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook 7th Ed. 1997 by J.A. Wenniger, G.N. McEwen Vol. 1-4 by The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association Washington DC bzw. unter <http://www.cosmetic-world.com/inci/Incialf.htm> beschrieben sind.

Anionisches Shampoo

25 Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Anionisches Shampoo enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Natriumlaurylsulfat, Natriumlauryl-ethersulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Ammoniumlauryl-ethersulfat, TEA-laurylsulfat, TEA-lauryl-ethersulfat, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate, Paraffinsulfonate, Sulfosuccinate, N-Acyltauride, Sulfat-glyceride, Sulfatierte Alkanolamide, Carboxylatsalze, N-acyl-Aminosäuresalze, Silicone, etc.

	Komponente	%
	Ammoniumlaurylsulfat	10.00 - 30.00
	Ammoniumlauryl-ethersulfat	5.00 - 20.00
5	Cocamidopropyl Betaine	0.00 - 15.00
	Lauramid DEA	0.00 - 5.00
	Cocamid Mea	0.00 - 5.00
	Dimethicone Copolyol (Dimethylsiloxanglykolcopolymer)	0.00 - 5.00
	Cyclopentasiloxane	0.00 - 5.00
10	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Polyquaternium-10	0.00 - 2.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
15	Natriumchlorid	q.s.

Nichtionisches Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Nichtionische Shampoos enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Monoalkanolamide, Monoethanolamide, Monoisopropanolamide,
 Polyhydroxyderivative, Sucrosemonolaurat, Polyglycerinether, Aminoxide,
 Polyethoxylierte Derivative, Sorbitanderivative, Silicone, etc.

	Komponente	%
	Lauramid DEA	10.00 - 30.00
	Lauramid-Oxid	5.00 - 20.00
	Cocamid Mea	0.00 - 5.00
	Dimethicone Copolyol	0.00 - 5.00
30	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Natriumchlorid q.s.

Amphoteres Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser
 5 Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese
 beschränkt zu sein:

10 N-Alkyl-iminodipropionate, N-Alkyl-iminopropionate, Aminosäuren,
 Aminosäurederivate, Amidobetaine, Imidazoliniumderivate,
 Sulfbetaine, Sultaine, Betaine, Silicone etc.

	Komponente	%
	PEG-80-sorbitanlaurat	10.00 - 30.00
	Lauroamphoglycinat	0.00 - 10.00
15	Cocamidopropyl-Hydroxysultain	0.00 - 15.00
	PEG-150-distearat	0.00 - 5.00
	Laurylether-13-carboxylat	0.00 - 5.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
20	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
	Natriumchlorid	q.s.

Kationisches Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen
 25 dieser Kategorie enthalten die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu
 sein:

Bis-Quartäre Ammoniumverbindungen, Bis-(trialkylammoniumacetyl)diamine,
 Amidoamine, Ammonioalkylester, Silicone etc.

30	Komponente	%
	Laurylether-13-carboxylat	10.00 - 30.00
	Isopropylmyristat	5.00 - 20.00
	Cocamidopropyl-Betaine	0.00 - 15.00

	Lauramid DEA	0.00 - 5.00
	Cocamid MEA	0.00 - 5.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
5	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
	Natriumchlorid	q.s.

Festiger

10 Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

15 Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone etc.

	Komponente	%
20	Ceteareth-20	0.10 - 10.00
	Steareth-20	0.10 - 10.00
	Stearyl-Alkohol	0.10 - 10.00
	Stearamidopropyl-Dimethylamin	0.00 - 10.00
25	Dicetyldimonium-Chlorid	0.00 - 10.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclopentasiloxan	0.00 - 5.00
	Dimethicone	0.00 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
30	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

"Clear Rinse -Off"-Festiger

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- 5 Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel,
- 10 Verdickungsmittel, Silicone etc.

	Komponente	%
	Glycerin	0.10 - 10.00
	Cetrimonium-Chlorid	0.00 - 10.00
15	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Hydroxyethylcellulose	0.00 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

20

Schaumfestiger für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester,
- 25 Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol,
- 30 Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte Aereosoltreibmittel, Dimethylether, komprimierte Gase, etc.

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Nonoxynol-15	0.00 - 2.00
	Nonoxynol-20	0.00 - 2.00
5	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Aereosoltreibmittel	0.00 - 20.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

10 Pumpspray (Festiger) für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

15 Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, 20 Isoparaffinlösungsmittel, etc.

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
25	Ethanol	0.00 - 80.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

30 Festigerspray für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

	Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, 5 Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte Aereosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase, etc.
10	Komponente %
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung 0.50 - 5.00
	Cyclomethicone 0.00 - 80.00
	Ethanol 0.00 - 50.00
	Aereosoltreibmittel 0.00 - 50.00
15	Konservierungsmittel 0.00 - 0.50
	Duftstoffe 0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser q.s. 100%

Gelfestiger für Haare

20 Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Verdickungsmittel, Cellulosedervative, Acrylsäurederivative, Fixativ-Polymere, Konditionierungsschemikalien, Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerinester, 25 Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffin-Lösungsmittel etc.

30	Komponente %
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung 0.50 - 5.00
	Hydroxyethylcellulose 0.00 - 2.00
	Duftstoffe 0.00 - 5.00

Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
Zitronensäure	0.00 - 2.00
Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

5 Styling Gel für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

10 Fixativ-Polymer, Lacke, Acrylisäurederivative, Cellulosederivative, Vinylderivative, Konditionierungsschemikalien, Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffin-Lösungsmittel etc.

15

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Fixative	0.10-10.00
	Hydroxyethylcellulose	0.00 - 2.00
20	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Zitronensäure	0.00 - 2.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Styling Spray für Haare

25 Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Fixativ-Polymer, Lacke, Vinylderivative, Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, 30 Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerin-Ester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol,

Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte
Aerosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase, etc.

	Komponente	%
5	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
	Fixative	0.10 - 10.00
	Ethanol	0.00 - 50.00
	Aerosoltreibmittel	0.00 - 50.00
10	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Pumpspray (Styling) für Haare

15	Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:
	Vinylervative, Fixativ-Polymer, Lacke, Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohol,
20	Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte
25	Aerosoltreibmittel, Dimethylether, komprimierte Gase, etc.

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Fixative	0.10-10.00
30	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
	Ethanol	0.00 - 50.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00

Entionisiertes Wasser

q.s. 100%

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polysiloxanderivate führt bei Anwendung im Haarkosmetikbereich zu günstigen Effekten hinsichtlich Festigung, Glanz, Fixierung (Halt), Körper, Volumen, Feuchtigkeitsregulierung, Farbretention, Schutz vor Umwelteinflüssen (UV, Salzwasser u.s.w.), Wiederformbarkeit, Antistatischen Eigenschaften, Färbbarkeit etc.

Beispiele

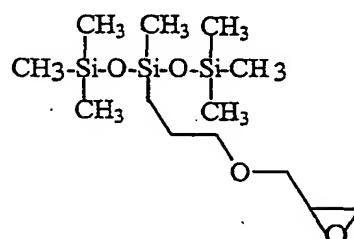
Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken

5

Beispiel 1

1a) 33,7 g (0,1 mol) eines Epoxysiloxans der Formel

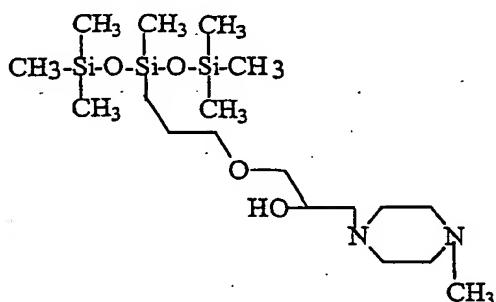
10



15

und 10,1 g (0,1 mol) N-Methylpiperazin wurden in 40 ml i-Propanol gelöst und 7 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Das Lösemittel destillierte man nach dem Reaktionsende im Wasserstrahl- und anschließend im Ölpumpenvakuum ab. Es wurden 39 g einer klaren, hellbraunen Flüssigkeit der Struktur

30



25

erhalten. Gemäß einer gaschromatographischen Analyse wurde das Epoxid quantitativ in das Piperazinderivat überführt.

1b) 497 g (8,87 mol) CH₃COOH wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiven Röhren wurden innerhalb 1 Stunde 955 g (8,45 mol) Chlorsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 60 °C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Der Ansatz färbte sich schwarz. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 1 Stunde auf 130 °C erhitzt. Eine fraktionierte Destillation ergab als Hauptlauf 891 g eines leicht gelblichen

Öls der Struktur $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ mit einem Siedepunkt von 179-181 °C. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters betrug 99%.

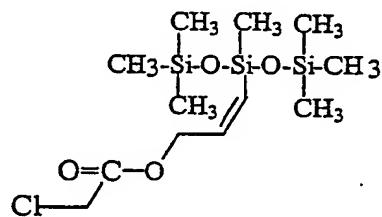
¹³C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{H})$	40,4
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{H})$	166,5
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{H})$	53,1
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{H})$	76,4
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{H})$	75,6

5

1c) 26,5 g (0,2 mol) des Chloressigsäureesters gemäß Beispiel 1b und 44 mg einer 3,43 % Pt enthaltenden Lamoreaux-Katalysatorlösung gemäß US 3 220 972 wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoff vorgelegt. Innerhalb 30 Minuten wurden 48,8 g (0,22 mol) 1,1,1,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan ($\text{M}_2\text{D}^{\text{H}}$) zugetropft und die Temperatur auf 60 °C erhöht. Im Anschluß wurde der Ansatz 4 Stunden auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abdestillieren aller bis 120 °C und bei 2hPa siedenden Bestandteile wurden 64,5 g einer gelblichen Flüssigkeit erhalten. Gemäß einer gaschromatographischen Analyse enthielt das Produkt zu 85 % das Zielprodukt

15



20

und 15 % des Heptamethyltrisiloxanylestes der Chloressigsäure.

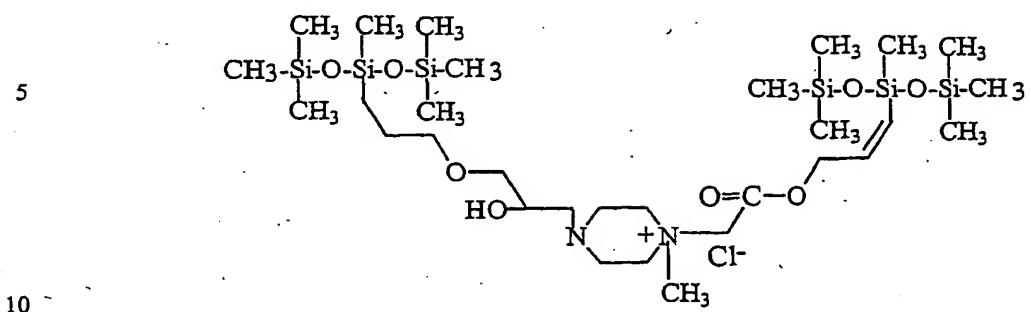
¹³C-NMR des Si-C verknüpften Zielproduktes

Substruktur	shift (ppm)
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH-Si}$	40,3
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH-Si}$	166,7
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH-Si}$	67,8
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH-Si}$	144,4
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH-Si}$	126,6

25

1d) 21,8 g (0,05 mol) des siloxanylmodifizierten Piperazinderivates gemäß Beispiel 1a) und 17,7 g (0,05 mol) des Chloressigsäureesterderivates gemäß Beispiel 1c) wurden unter Stickstoff in 50 ml Methylpropylketon aufgenommen und 6 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 100 °C

und bei 4 hPa siedenden Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wurden 35,7 g einer zähen, braunen Masse der Struktur



erhalten.

¹³C-NMR des Si-C verknüpften Zielproduktes

Substruktur	shift (ppm)
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH-Si}$	65,7
$-\text{CH}(\text{OH})\underline{\text{CH}_2}\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH-Si}$	51,2
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH-Si}$	46,4
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\underline{\text{CH}_2}\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH-Si}$	60,3
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\underline{\text{CH}_2}\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH-Si}$	52,8
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\underline{\text{C}(\text{O})}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH-Si}$	61,0
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\underline{\text{OCH}_2}\text{CH}=\text{CH-Si}$	169,0
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\underline{\text{CH}}=\text{CH-Si}$	66,5
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH-Si}}$	144,1
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH-Si}}$	126,0

Beispiel 2

15

2a) 238 g (2,24 mol) Diethyleneglycol wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiven Röhren tropfte man innerhalb einer Stunde 558 g (4,93 mol) Chloressigsäurechlorid zu. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 82 °C an und eine starke HCl-Entwicklung setzte ein. Nach Beendigung des Zutropfens

20

wurde der Ansatz 30 Minuten auf 130 °C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 130 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Man erhielt 566g eines hellgelben Öls der Zusammensetzung



25

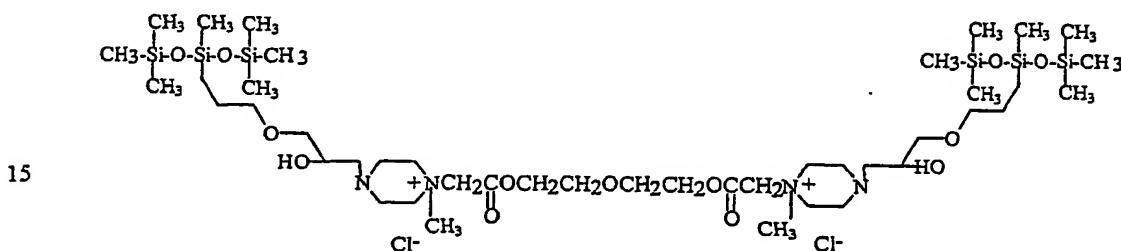
Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters betrug 99,2 %.

¹³C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
Cl <u>CH₂</u> -	40,7
ClCH ₂ - <u>C(O)-</u>	167,1
ClCH ₂ -C(O)-O <u>CH₂</u> -	65,2
ClCH ₂ -C(O)-OCH ₂ <u>CH₂</u> -	68,6

2b) 21,8 g (0,05 mol) der siloxanylmodifizierten Piperazinverbindung gemäß Beispiel 5 1a) und 6,46 g (0,025 mol) des Chloressigsäureesterderivates gemäß Beispiel 2a) wurden unter Stickstoff in 100 ml i-Propanol gelöst und 10 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle Bestandteile, die bis 70 °C und bei 20 hPa siedeten entfernt. Man erhielt 26,1 g einer harten, amorphen, gelb-braunen Masse der Formel

10



15

(Die Verbindung entspricht folgender Definition des Anspruchs:

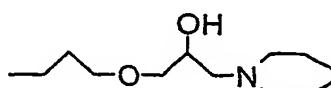
20

R¹ = Methyl

n = 0

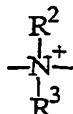
K (linksseitig) =

25



30

Q1 =

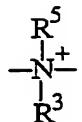


Mit R3 = Methyl und R2 = Bindung an K

K (rechtsseitig) =

Q2<K'

5 Mit Q2 =

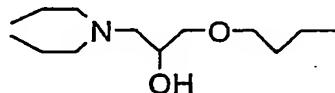


10 Mit R3 = Methyl

Und R5 = -CH₂-CO-O-CH₂CH₂OCH₂CH₂O-CO-CH₂-

K' =

15

¹³C-NMR

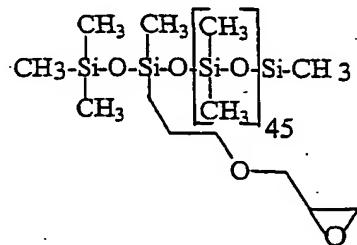
Substruktur	shift (ppm)
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	66,0
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	52,5
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	45,6
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	60,4
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	61,3
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	169,2/169,8
CH ₃ -N ⁺	52,9

20

Beispiel 3

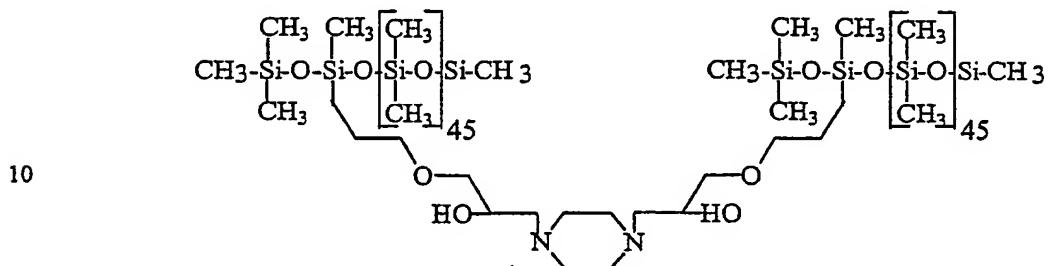
110 g (0,03 mol) eines epoxymodifizierten Siloxans der statistischen Zusammensetzung

25



und 1,3 g (0,015 mol) Piperazin wurden in 120 ml i-Propanol aufgenommen und 5 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 100 °C und bei 4 hPa flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wurden 109,7 g eines hellgelben Öls der Struktur

5



erhalten.

15

¹³C-NMR

Substruktur

shift (ppm)

-CH(OH)CH ₂ NCH ₂	66,0
-CH(OH)CH ₂ NCH ₂	60,5
-CH(OH)CH ₂ NCH ₂	53,2

20

Beispiel 4

25

Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften als interner Weichmacher während des Waschprozesses wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur®, bentonithaltigem Dash 2 in 1° sowie des in Beispiel 2 beschriebenen Aminosiloxans unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	13,40	13,55	13,29
Wassermenge (ml)	669	679	665
Detergenz	0,66g Ariel Futur®	0,68g Ariel Futur®	0,64g Dash 2 in 1°
Siloxan Bsp. 2	0,2 g	-	-
Note Ø	1,5	2,8	1,7

Das Wasser wurde auf 60 °C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich das Aminosiloxan gemäß Beispiel 2 gelöst. Anschließend wurden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen für 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend wurden die Streifen fünfmal mit jeweils 600 ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

14 Testpersonen bewerteten die drei Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffs hin, wobei die Note 1 dem weichesten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten 10 empfundenen Streifen zugeteilt wurde.

Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,5. Der Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,8 und der bentonitbehandelte Streifen 3 mit 1,7 bewertet.

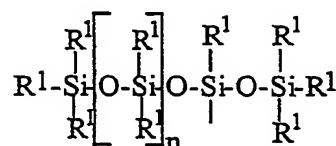
Patentansprüche

1. Ein- oder mehrfachquaternäre Polysiloxane der allgemeinen Formel (I),

5 S-K-Q¹-K-S (I)

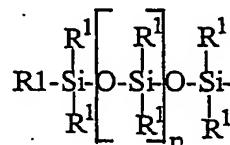
worin

10



15

oder



20

R¹ C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₂₂-Fluoralkyl oder Aryl,

20

n 0 bis 1000,

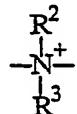
25

oder tertiäre Aminostuktur



30

oder quarternäre Ammoniumstruktur



R^2 ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch $-O-$, $-NH-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$ unterbrochen und mit $-OH$ substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu dem Rest K darstellt,

R^5 ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch $-O-$, $-NH-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$ unterbrochen und mit $-OH$ substituiert sein kann, wobei die freie Valenz des zweiwertigen Restes R^5 an Q^1 binden kann,

und wenn eine Mehrzahl von Resten K in den Polysiloxanen vorliegt, diese gleich oder verschieden voneinander sein können.

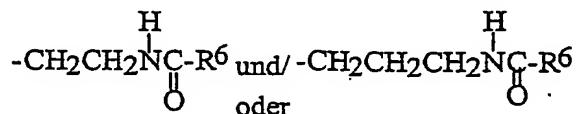
10 bedeutet.

15 2. Ein- oder mehrfachquaternäre Polysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 80 und besonders bevorzugt 10 bis 80 ist.

20 3. Ein- oder mehrfachquaternäre Polysiloxane gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß q 1 bis 50 ist.

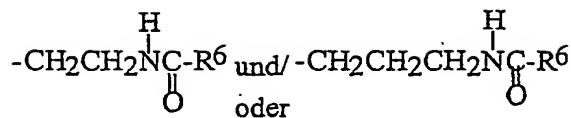
25 4. Ein- oder mehrfachquaternäre Polysiloxane gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß r 0 bis 100 und bevorzugt 0 bis 50 ist.

5. Ein- oder mehrfachquaternäre Polysiloxane gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R^2 und R^5 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,



30 sind, worin R^6 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1-C_{18} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch $-O-$, $-NH-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$ unterbrochen und mit $-OH$ substituiert sein kann.

35 6. Ein- oder mehrfachquaternäre Polysiloxane gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃, -CH₂CH₂OH.

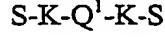


5

ist, worin R^6 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})-$ unterbrochen und mit $-\text{OH}$ substituiert sein kann.

10 7. Ein- oder mehrfachquaternäre Polysiloxane gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass K einen zweiwertigen oder dreiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^1-$,
 $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})-$ unterbrochen und mit $-\text{OH}$ substituiert sein kann und/oder eine Einheit Q^2 enthält.

15 8. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquaternären Polysiloxanen gemäß irgend einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung quarternäre Ammoniumgruppen enthaltender Verbindungen der allgemeinen Struktur



25

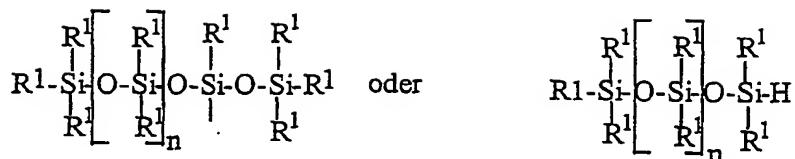
worin



30

ist, tertiäre Aminofunktionen enthaltende, monofunktionelle Siloxanderivate mit reaktiven, monofunktionellen Siloxanderivaten alkyliert werden, die durch Hydrosilylierung von beispielsweise halogenierten Alkenen, ungesättigten Halogencarbonsäureestern, und epoxy-funktionellen Alkenen, mit monofunktionellen SiH -Verbindungen der allgemeinen Strukturen

35



5

synthetisiert werden, worin das molare Verhältnis der tertiären Aminofunktionen zu den reaktiven, alkylierenden Gruppen zweckmäßig 100 : 1 bis 1 : 1 ist.

10

9. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquaternären Polysiloxanen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als halogenierte Alkene bevorzugt Allylchlorid und Allylbromid verwendet werden.

15 10. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquaternären Polysiloxanen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als ungesättigten Halogencarbonsäureestern bevorzugt solche aus der Gruppe bestehend aus Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester verwendet werden.

20

11. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquaternären Polysiloxanen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als epoxy-funktionellen Alkenen bevorzugt Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether verwendet werden.

25

12. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquaternären Polysiloxanen gemäß irgend einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung tertiäre Aminofunktionen tragender Verbindungen der allgemeinen Struktur

30

$$\text{S}-\text{K}-\text{O}^1-\text{K}-\text{S}$$

worin

$$35 \quad Q^1 \quad \begin{array}{c} R^2 \\ \diagdown \\ N \end{array}$$

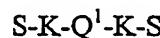
ist, und K und S die Bedeutungen gemäß Anspruch 1 haben, sekundäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, durch Hydrosilylierung

direkt an das monofunktionelle Si-H-Siloxan gebunden werden und nachfolgend mit monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten in tertiäre Aminostrukturen tragende Verbindungen umgewandelt werden, worin die Stöchiometrie des sekundären Amins zu dem reaktiven, alkylierenden Siloxan zweckmäßig 1 : 1 beträgt.

5 13. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquaternären Polysiloxanen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als sekundäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, bevorzugt N-Methylallylamin oder $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_3$, verwendet werden.

10 14. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquaternären Polysiloxanen gemäß irgend einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung tertiäre Aminofunktionen tragender Verbindungen der allgemeinen Struktur

15



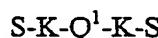
20 20. worin



25 ist und K und S die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben, di-sekundäre Amine, bevorzugt Piperazin, mit monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten in tertiäre Aminostrukturen tragende Verbindungen umgewandelt werden, wobei die Stöchiometrie des di-sekundären Amins zu dem reaktiven, alkylierenden Siloxan zweckmäßig etwa 1 : 2 beträgt.

30 15. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquaternären Polysiloxanen gemäß irgend einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von äquimolare Mengen an tertiären Aminofunktionen und quarternären Ammoniumgruppen enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Struktur

35



sekundär-tertiäre Diamine, bevorzugt N-Methylpiperazin, mit monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten,

5 bevorzugt Epoxyderivaten, in di-tertiäre Aminosiloxanstrukturen tragende Verbindungen umgewandelt werden, wobei die Stöchiometrie des sekundär-tertiären Diamins zu dem monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxan zweckmäßig etwa 1 : 1 beträgt, und nachfolgend die di-tertiären Aminosiloxanstrukturen mit einem Mol einer monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanverbindung zu den tertären Aminogruppen und 10 quarternären Ammoniumgruppen enthaltenden Siloxanderivaten umgesetzt werden.

10 16. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquaternären Polysiloxanen gemäß irgend einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung tertäre Aminofunktionen und quarternäre Ammoniumgruppen tragender Verbindungen der allgemeinen Struktur

15

S-K-Q¹-K-S

20 25 di-sekundäre Amine, bevorzugt Piperazin, mit monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten in tertäre Aminostrukturen tragende Verbindungen umgewandelt werden, worin die Stöchiometrie des di-sekundären Amins zu dem reaktiven, alkylierenden Siloxan 1 : 2 beträgt und nachfolgend eine Alkylierung, mit Epoxiden in Gegenwart von Säuren, Alkylhalogeniden oder Halogencarbonsäureestern, bevorzugt mit Halogencarbonsäureestern der Alkylenoxide, erfolgt, worin das molare Verhältnis der tertären Aminogruppen zu den Alkylierungsspezies zweckmäßig 100 : 1 bis 1:1 beträgt.

30 35 17. Verfahren zur Herstellung von Polysiloxanderivaten gemäß irgend einem der Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von quarternären Ammoniumgruppen und tertären Aminofunktionen enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Struktur

S-K-Q¹-K-S

35 sekundäre Amine, bevorzugt Dimethylamin, oder sekundär-tertiäre Diamine, bevorzugt N-Methylpiperazin, mit monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten, bevorzugt Epoxyderivaten, in tertäre oder di-tertiäre Aminosiloxanstrukturen tragende Verbindungen umgewandelt werden, wobei die Stöchiometrie des sekundären Amins oder

des sekundär-tertiären Diamins zu dem monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxan zweckmäßig etwa 1 : 1 beträgt, und nachfolgend die gebildeten tertiären bzw. di-tertiären Aminosiloxanstrukturen mit einem difunktionellen Alkylierungssagenz bevorzugt im molaren Verhältnis 2 : 1 zu 5 quarternären Ammoniumgruppen oder quarternären Ammoniumgruppen und gleichzeitig tertiäre Aminostrukturen enthaltenden Siloxanderivaten umgesetzt werden.

18. Verfahren zur Herstellung von Siloxanderivaten vom gemäß irgend einem der 10 Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Halogencarbonsäureester auf niedermolekularen, oligomeren und polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung



15 worin q, r und R^4 die Bedeutungen gemäß Anspruch 1 aufweisen, und bevorzugt monosubstituierten Derivate aus der Gruppe bestehend aus Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, oder Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000g/mol, und Dipropylenglycol verwendet werden.

19. Verfahren zur Herstellung von Siloxanderivaten gemäß einem der Ansprüche 8 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogencarbonsäureester auf niedermolekularen, oligomeren und polymeren Alkylenoxiden bevorzugt solche aus der Gruppe der Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 400, 25 600 und 800 g/mol verwendet werden.

20. Verwendung von ein- oder mehrfach quarternären Polysiloxanen, in denen 30 zwei Siloxaneinheiten über Amino- oder Ammoniumeinheiten miteinander verbunden sind, gemäß Ansprüchen 1 bis 7 oder die nach einem der Ansprüche 8 bis 19 erhältlich sind, in kosmetischen Formulierungen für die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen nach maschinellen Wäschern, zur Ausrüstung von Textilen 35 und Textilfasern, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nicht-ionogen Detergenzienformulierungen, als Weichmacher in auf nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur

Textilwäsche, wobei Aminogruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert in Form der Amine oder Aminsalze eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G77/46 A61K7/48 D06M15/647

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08G A61K D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21 September 1988 (1988-09-21) claims 1-9 -----	1
X	EP 0 924 237 A (WACKER CHEMIE GMBH) 23 June 1999 (1999-06-23) sentences 1-6 page 9, line 20 - line 51 -----	1
P, X	WO 00 50491 A (CK WITCO CORP) 31 August 2000 (2000-08-31) claims 1,3 page 5, paragraph 2 -page 8, paragraph 1 -----	1
A	EP 0 906 930 A (WACKER CHEMIE GMBH) 7 April 1999 (1999-04-07) claims 1-6 -----	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 2001

Date of mailing of the international search report

02/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte al Application No

PCT/EP 01/08698

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0282720	A 21-09-1988	DE	3705121	A1	01-09-1988
		DE	3884427	D1	04-11-1993
		EP	0282720	A2	21-09-1988
		ES	2059409	T3	16-11-1994
		US	4833225	A	23-05-1989
EP 0924237	A 23-06-1999	DE	19754038	A1	10-06-1999
		DE	59800150	D1	15-06-2000
		EP	0924237	A1	23-06-1999
		US	5998650	A	07-12-1999
WO 0050491	A 31-08-2000	US	6197876	B1	06-03-2001
		AU	2882200	A	14-09-2000
		WO	0050491	A1	31-08-2000
EP 0906930	A 07-04-1999	DE	19743722	A1	08-04-1999
		EP	0906930	A1	07-04-1999
		US	5969077	A	19-10-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 01/08698

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/46 A61K7/48 D06M15/647

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G A61K D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21. September 1988 (1988-09-21) Ansprüche 1-9 ---	1
X	EP 0 924 237 A (WACKER CHEMIE GMBH) 23. Juni 1999 (1999-06-23) Sätze 1-6 Seite 9, Zeile 20 - Zeile 51 ---	1
P, X	WO 00 50491 A (CK WITCO CORP) 31. August 2000 (2000-08-31) Ansprüche 1,3 Seite 5, Absatz 2 -Seite 8, Absatz 1 ---	1
A	EP 0 906 930 A (WACKER CHEMIE GMBH) 7. April 1999 (1999-04-07) Ansprüche 1-6 ---	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,

aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. Dezember 2001

02/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern	s Aktenzeichen
PCT/EP 01/08698	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0282720	A	21-09-1988	DE	3705121 A1		01-09-1988
			DE	3884427 D1		04-11-1993
			EP	0282720 A2		21-09-1988
			ES	2059409 T3		16-11-1994
			US	4833225 A		23-05-1989
EP 0924237	A	23-06-1999	DE	19754038 A1		10-06-1999
			DE	59800150 D1		15-06-2000
			EP	0924237 A1		23-06-1999
			US	5998650 A		07-12-1999
WO 0050491	A	31-08-2000	US	6197876 B1		06-03-2001
			AU	2882200 A		14-09-2000
			WO	0050491 A1		31-08-2000
EP 0906930	A	07-04-1999	DE	19743722 A1		08-04-1999
			EP	0906930 A1		07-04-1999
			US	5969077 A		19-10-1999